

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-215533

⑬ Int. Cl.⁴

C 03 C 3/095
3/097
4/08

識別記号

庁内整理番号

6570-4G
6570-4G
6570-4G

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 陰極線管パネルガラス

⑮ 特 願 昭62-46169

⑯ 出 願 昭62(1987)2月27日

⑰ 発 明 者 三 和 義 治 滋賀県大津市瀬田3丁目1番2号

⑱ 発 明 者 旭 和 彦 滋賀県大津市瀬田3丁目1番2号

⑲ 出 願 人 日本電気硝子株式会社 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

明 細 書

1. 発明の名称

陰極線管パネルガラス

2. 特許請求の範囲

(1) 重量%表示で本質的に下記組成

SiO ₂	45.0	～	60.0
Al ₂ O ₃	0	～	4.0
Li ₂ O	0.5	～	3.0
Na ₂ O	2.0	～	8.0
K ₂ O	3.0	～	10.0
MgO	0	～	4.0
CaO	0	～	4.0
SrO	3.0	～	14.0
BaO	8.0	～	20.0
ZnO	5.0	～	12.0
ZrO ₂	0	～	2.0
TiO ₂	0	～	3.0
CeO ₂	0.1	～	2.0
Sb ₂ O ₃	0	～	0.5
P ₂ O ₅	0	～	2.0

を有し、0.6 Å の波長でX線吸収係数が34cm⁻¹以上であり、X線および電子線によるブラウニングに対して抵抗性があり、かつ失透しにくいことを特徴とする陰極線管パネルガラス。

(2) 重量%表示で本質的に下記組成

SiO ₂	47.0	～	58.0
Al ₂ O ₃	1.0	～	3.0
Li ₂ O	0.8	～	2.5
Na ₂ O	3.0	～	7.0
K ₂ O	3.5	～	9.0
MgO	0	～	3.0
CaO	0	～	3.0
SrO	5.0	～	10.0
BaO	10.0	～	16.0
ZnO	5.0	～	10.0
ZrO ₂	0	～	1.9
TiO ₂	0	～	2.0
CeO ₂	0.1	～	1.0
Sb ₂ O ₃	0	～	0.4
P ₂ O ₅	0	～	1.0

を有する特許請求の範囲第1項記載の陰極線管パネルガラス。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、主にカラーテレビジョン管に用いられる陰極線管パネルガラスに関するものである。

[従来技術とその問題点]

カラーテレビジョン管は、電子放射手段である陰極とこれを囲うファンネル及び映像が写し出されるパネルとから構成され、陰極から出た電子線はパネルの内面に設けられた蛍光体を発光させてパネルに映像を写し出すが、この励起動X線が発生し、これがパネルを通過して管外に漏れると人体に危険であるためパネルガラスにはX線吸収能が高いことが要求される。

現在、0.6 Åの波長でのX線吸収係数が28~29 cmのガラスがパネルガラスとして使用されており、このガラスにはX線吸収成分としてSrO、BaO、ZrO₂等が含有されている。パネルガラスのX線吸収能

力は、ガラスのX線吸収係数とガラスの厚みによって決定され、パネルの軽量化を計るためにはガラスの厚みを薄くする必要があり、その場合ガラスのX線吸収係数をより高めなければならない。X線吸収成分としてはPbOが最も吸収能が高い成分であるが、PbOを含有するガラスは電子線及びX線照射によって、ブラウニングと呼ばれる着色を生じるので好ましくない。従ってPbOの含有を避けてガラスのX線吸収係数を更に高める場合には、SrO、BaO、ZrO₂等のX線吸収成分を多量含有させる必要があるが、一方これらの成分が多いとガラスが失透しやすくなり液相温度が上昇してガラスの成形が困難になるという問題が生じる。

[発明の目的]

本発明は上記問題点に鑑みなされたもので、0.6 Åの波長でX線吸収係数が34 cm以上であり、X線及び電子線によるブラウニングに対して高い抵抗性を有し、さらに失透しにくく液相温度が低いため熔融成形性に優れた陰極線管パネルガラスを提供することを目的とするものである。

[発明の構成]

本発明に係る陰極線管パネルガラスは、X線吸収能、X線および電子線に対する耐ブラウニング性、熔融性、成形加工性、熱膨張率、電気的特性、失透特性等の観点より組成を限定したものであり、特にZnOを5.0~12.0%、ZrO₂ 0~2.0%に限定することによって失透しにくく液相温度が低いガラスを提供するという上記目的を達成できたものである。

すなわち本発明の陰極線管パネルガラスは、重量%表示で本質的に下記組成を有することを特徴とする。

SiO ₂	45.0 ~ 60.0
Al ₂ O ₃	0 ~ 4.0
Li ₂ O	0.5 ~ 3.0
Na ₂ O	2.0 ~ 8.0
K ₂ O	3.0 ~ 10.0
MgO	0 ~ 4.0
CaO	0 ~ 4.0
SrO	3.0 ~ 14.0

BaO	8.0 ~ 20.0
ZnO	5.0 ~ 12.0
ZrO ₂	0 ~ 2.0
TiO ₂	0 ~ 3.0
CeO ₂	0.1 ~ 2.0
Sb ₂ O ₃	0 ~ 0.5
P ₂ O ₅	0 ~ 2.0

またより好ましくは下記組成を有することを特徴とする。

SiO ₂	47.0 ~ 58.0
Al ₂ O ₃	1.0 ~ 3.0
Li ₂ O	0.8 ~ 2.5
Na ₂ O	3.0 ~ 7.0
K ₂ O	3.5 ~ 9.0
MgO	0 ~ 3.0
CaO	0 ~ 3.0
SrO	5.0 ~ 10.0
BaO	10.0 ~ 16.0
ZnO	5.0 ~ 10.0
ZrO ₂	0 ~ 1.9

TiO ₂	0	～	2.0
CeO ₂	0.1	～	1.0
Sb ₂ O ₃	0	～	0.4
P ₂ O ₅	0	～	1.0

本発明の陰極線管パネルガラスの組成範囲を上記のように限定したのは以下の理由による。

SiO₂はガラスのネットワークフォーマーであるが、45.0%より少ない場合はガラスの粘度が低下すると共に化学的耐久性が悪くなる。60.0%より多い場合はガラスの粘度が高くなりすぎて熔融成形が困難になる。

Al₂O₃は耐水性向上のため添加できるが、4.0%より多い場合はガラスの粘度が高くなりすぎて熔融成形が困難になる。

Li₂O、Na₂O、K₂Oのアルカリ金属酸化物はフラックス剤として含有される。Li₂Oが0.5%より少ない場合はフラックス剤としての効果が得られず、3.0%より多い場合はガラスが失透しやすくなる。Na₂Oが2.0%、K₂Oが3.0%より少ない場合はガラスの粘度が高くなりすぎて熔融成形が困難にな

成形が困難になり、12.0%より多い場合は失透温度が高くなる。

ZrO₂はガラスのX線吸収能を高めるために添加できるが、2.0%より多い場合はガラスの表面失透温度（空気、白金、耐火物との界面での液相温度）が高くなり、表面に失透が起こりやすくなる。また表面失透温度が高くなると、ガラス内部での液相温度が高い場合と同様ガラスの成形が困難になるため好ましくない。

TiO₂はガラスの紫外線及びX線による着色を防ぐために添加できるが、3.0%より多い場合はガラスの光線透過率が低下するので好ましくない。

CeO₂はX線による着色防止効果に優れていると共に消色剤としての効果があるが、0.1%より少ない場合は上記効果が得られず、2.0%より多い場合は失透しやすくなり、また可視部短波長域の光透過率が低下するので好ましくない。

Sb₂O₃はガラスの消色剤として添加できるが、0.5%より多い場合はガラスの表面失透が著しくなる。

り、一方Na₂Oが8.0%、K₂Oが10.0%より多い場合はガラスの熱膨張係数が高くなりすぎる。

MgO及びCaOは主にガラスの粘性曲線を調整するため各々4%まで含有される。

SrOはガラスのネットワークモディファイヤーとして安定したガラスを得るために重要であり、かつX線吸収能も高いが、3.0%より少ない場合は上記効果が得られず、14.0%より多い場合は結晶が析出しやすくなり、液相温度が高くなり成形時に失透しやすくなるため好ましくない。

BaOもSrOと同様ガラスのネットワークモディファイヤーとして、またガラスのX線吸収能を高めるために含有されるが、8.0%より少ない場合は上記効果が得られず、20.0%より多い場合は結晶が析出しやすくなる。

ZnOはガラスのX線吸収能を高めると共にアルカリ溶出量を抑えるのに効果があるが、5.0%より少ない場合は高いX線吸収係数を維持するためSrO、BaO、ZrO₂を多量に含有させなければならなくなり、そのため液相温度が高くなってガラスの

P₂O₅は失透傾向を抑えるために添加できるが、2.0%より多い場合は液相の分離現象が起き逆に失透しやすくなる。

また本発明においては上記成分以外にもガラスの溶解性向上のためB₂O₃を、さらにガラスの透過率を低下させ、または着色を調整するためNiO、CoO、Fe₂O₃、MnO、Cr₂O₃等の着色成分も添加可能である。

しかしながら先記したようにPbOを含有すると電子線及びX線による着色を起こしやすくなるので導入すべきではない。

[実施例]

以下に本発明の実施例を比較例と共に説明する。

次表は実施例及び比較例のガラス組成、X線吸収係数、熱膨張係数、軟化点、液相温度、表面失透温度を示したものである。

以下余白

表

組成 試料No. (重量%)	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	53.8	52.9	56.4	47.6	50.0	56.4
Al ₂ O ₃	2.0	2.0	—	3.0	1.7	2.0
Li ₂ O	1.5	1.5	1.0	2.0	1.5	0.7
Na ₂ O	5.4	3.4	4.3	6.3	5.7	6.1
K ₂ O	5.4	8.3	8.8	3.6	7.3	7.6
MgO	—	—	—	2.4	—	—
CaO	—	—	2.5	2.6	—	—
SrO	7.4	8.3	9.4	5.4	6.4	9.4
BaO	14.9	14.9	10.4	15.6	14.9	12.6
ZnO	7.5	6.0	6.0	9.5	7.6	2.6
ZrO ₂	1.0	1.0	—	1.5	3.0	2.2
TiO ₂	0.5	0.5	0.5	—	0.4	0.4
CeO ₂	0.6	0.6	0.6	0.3	0.7	0.6
Sb ₂ O ₃	—	—	0.1	—	0.4	0.4
P ₂ O ₅	—	0.6	—	0.2	—	—
X線吸収係数 _{0.6} (cm)	37.3	37.9	35.2	37.7	40.2	35.4
熱膨張係数 10~120 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	108.0	100.5	99.4	100.3	102.0	101.1
軟化点(°C)	664	674	644	667	672	692
液相温度(°C)	816	836	825	880	865	930
表面失透温度 (°C)	844	890	850	890	1120	1012

試料No.1~4 は本発明のガラスの実施例であり、
試料No.5及び6 は比較例である。

表に示したNo.1~6 の試料は次のように調製した。

試料No.1~6 の各ガラス組成になるように調合した原料バッチを白金ルツボに入れ、1480°Cで4時間熔融した。均質なガラスを得るために途中白金攪拌棒で5分間攪拌を行い脱泡後、金型に流し出して試料片を作成した。

尚表中のX線吸収係数は0.6 Å 波長における値である。

表から本発明のガラスは比較例である試料No.6 に比べて液相温度が低く、また試料No.5及び6 に比べて表面失透温度が低いため熔融成形性に優れていることがわかる。

[発明の効果]

以上のように本発明のガラスは、高いX線吸収能を有し、X線及び電子線による着色が少なく、また液相温度及び表面失透温度が低いため熔融成形が容易であるため特にカラーテレビジョン管に

用いられる陰極線管パネルガラスとして適している。

特許出願人 日本電気硝子株式会社
代表者 岸田 清作